

Rec'd PATENT 03 SEP 2004

PCT/JP03/02202

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

27.02.03

18/506524

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 3月 4日

REC'D 25 APR 2003

WIPO

PCT

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-057057

[ST.10/C]:

[JP2002-057057]

出 願 人

Applicant(s):

三菱マテリアル株式会社
関西電力株式会社

PRIORITY

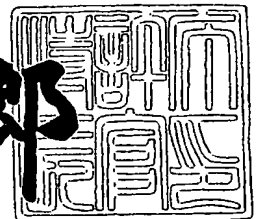
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 4月 8日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3024233

【書類名】 特許願

【整理番号】 01P03055

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 8/10

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県那珂郡那珂町向山1002-14 三菱マテリアル株式会社 総合研究所那珂研究センター内

【氏名】 駒田 紀一

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県那珂郡那珂町向山1002-14 三菱マテリアル株式会社 総合研究所那珂研究センター内

【氏名】 星野 孝二

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県那珂郡那珂町向山1002-14 三菱マテリアル株式会社 総合研究所那珂研究センター内

【氏名】 細井 敬

【特許出願人】

【識別番号】 000006264

【氏名又は名称】 三菱マテリアル株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000156938

【氏名又は名称】 関西電力株式会社

【代理人】

【識別番号】 100096862

【弁理士】

【氏名又は名称】 清水 千春

【電話番号】 03-3543-0036

【選任した代理人】

【識別番号】 100067046

【弁理士】

【氏名又は名称】 尾股 行雄

【電話番号】 03-3543-0036

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 057761

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 平板型の固体酸化物形燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 固体電解質層の両面に燃料極層と酸化剤極層を配置し、当該燃料極層と酸化剤極層の外側にそれぞれ燃料極集電体と酸化剤極集電体を配置し、当該燃料極集電体と酸化剤極集電体の外側にセパレータを配置し、当該セパレータから前記燃料極集電体および酸化剤極集電体を介して前記燃料極層および酸化剤極層に燃料ガスおよび酸化剤ガスを供給する平板型の固体酸化物形燃料電池において、

前記セパレータは、導入されたガスをその中央部から吐出するための第 1 のガス吐出孔と周辺部に沿って環状に吐出するための複数の第 2 のガス吐出孔を有することを特徴とする平板型の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 2】 前記セパレータは、少なくとも、前記第 1 のガス吐出孔と第 2 のガス吐出孔を設けた金属製薄板、および凸凹状に加工した金属製薄板とを含む複数の金属製薄板を積層して構成されることを特徴とする請求項 1 に記載の平板型の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 3】 前記第 1 のガス吐出孔と第 2 のガス吐出孔を設けた金属製薄板が、少なくとも前記燃料極集電体側に配設されて成ることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 の何れかに記載の平板型の固体酸化物形燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、固体酸化物形燃料電池に関し、詳しくは、導入ガスを集電体内の全域に亘って供給することにより電極反応のアンバランスを無くし、発電効率の向上を図った平板型の固体酸化物形燃料電池におけるセパレーの構造に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

酸化物イオン伝導体からなる固体電解質層を空気極層（酸化剤極層）と燃料極

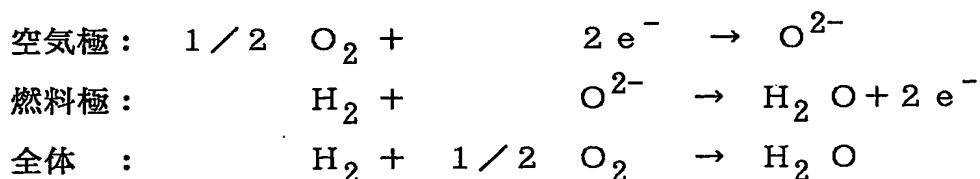
層との間に挟んだ積層構造を持つ固体酸化物形燃料電池は、第三世代の発電用燃料電池として開発が進んでいる。固体酸化物形燃料電池では、空気極側に酸素（空気）が、燃料極側には燃料ガス（ H_2 、 CO 等）が供給される。空気極と燃料極は、ガスが固体電解質との界面に到達することができるように、いずれも多孔質とされている。

【0003】

空気極側に供給された酸素は、空気極層内の気孔を通して固体電解質層との界面近傍に到達し、この部分で、空気極から電子を受け取って酸化物イオン（ O^{2-} ）にイオン化される。この酸化物イオンは、燃料極の方向に向かって固体電解質層内を拡散移動する。燃料極との界面近傍に到達した酸化物イオンは、この部分で、燃料ガスと反応して反応生成物（ H_2O 、 CO_2 等）を生じ、燃料極に電子を放出する。

【0004】

燃料に水素を用いた場合の電極反応は次のようになる。



【0005】

固体電解質層は、酸化物イオンの移動媒体であると同時に、燃料ガスと空気を直接接触させないための隔壁としても機能するので、ガス不透過性の緻密な構造となっている。この固体電解質層は、酸化物イオン伝導性が高く、空気極側の酸化性雰囲気から燃料極側の還元性雰囲気までの条件下で化学的に安定で、熱衝撃に強い材料から構成する必要があり、かかる要件を満たす材料として、イットリウムを添加した安定化ジルコニア（YSZ）が一般的に使用されている。

【0006】

一方、電極である空気極（カソード）層と燃料極（アノード）層はいずれも電子伝導性の高い材料から構成する必要がある。空気極材料は、 700°C 前後の高温の酸化性雰囲気中で化学的に安定でなければならぬため、金属は不適当であり、電子伝導性を持つペロブスカイト型酸化物材料、具体的には $LaMnO_3$ も

しくは LaCoO_3 、または、これらの La の一部を Sr 、 Ca 等に置換した固溶体が一般に使用されている。また、燃料極材料は、 Ni 、 Co などの金属、或いは Ni-YSZ 、 Co-YSZ などのサーメットが一般的である。

【0007】

固体酸化物形燃料電池には、 1000°C 前後の高温で作動させる高温作動型のものと、 700°C 前後の低温で作動させる低温作動型のものがある。低温作動型の固体酸化物形燃料電池は、例えば電解質であるイットリアを添加した安定化ジルコニア（ YSZ ）の厚さを $10\mu\text{m}$ 程度まで薄膜化して、電解質の抵抗を低くすることにより、低温でも燃料電池として発電するように改良された発電セルを使用する。

【0008】

高温の固体酸化物形燃料電池では、セパレータには、例えばランタンクロマイト（ LaCrO_3 ）等の電子伝導性を有するセラミックスが用いられるが、低温作動型の固体酸化物燃料電池では、ステンレス等の金属材料を使用することができる。

【0009】

また、固体酸化物形燃料電池の構造には、円筒型、モノリス型、及び平板型の3種類が提案されている。それらの構造のうち、低温作動型の固体酸化物形燃料電池には、金属のセパレータを使用できることから、金属のセパレータに形状付与し易い平板型の構造が適している。

【0010】

平板型の固体酸化物形燃料電池のスタックは、発電セル、集電体、セパレータを交互に積層した構造を持つ。一对のセパレータが発電セルを両面から挟んで、一方は空気極集電体を介して空気極と、他方は燃料極集電体を介して燃料極と接している。燃料極集電体には、 Ni 基合金等のスポンジ状の多孔質体を使用することができ、空気極集電体には、 Ag 基合金等の同じくスポンジ状の多孔質体を使用することができる。スポンジ状多孔質体は、集電機能、ガス透過機能、均一ガス拡散機能、クッション機能、熱膨脹差吸収機能等を兼ね備えるので、多機能の集電体材料として適している。

【0011】

セパレータは、発電セル間を電気接続すると共に、発電セルに対してガスを供給する機能を有するもので、燃料ガスをセパレータ外周面から導入してセパレータの燃料極層に対向する面から吐出させる燃料通路と、酸化剤ガスをセパレータ外周面から導入してセパレータの酸化剤極層に対向する面から吐出させる酸化剤通路とをそれぞれ有している。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、低温作動の固体酸化物形燃料電池の場合、セパレータは厚さ5～10mm程度の金属板（ステンレス等）を用い、その中央部に側面より導入された燃料ガスおよび酸化剤ガスを集電体に吐出するためのガス吐出孔を設けた構造のものが知られている。

図4はその一例を示す燃料電池スタックの要部断面図で、図4中、符号3は燃料極層、符号6は燃料極集電体、符号8はセパレータ、符号11は燃料通路、符号25はガス吐出孔であり、矢印は燃料ガスの透過状態を示している。

【0013】

ところが、このような従来型のセパレータ構造は以下のような問題を有していた。

【0014】

即ち、セパレータ8の中央部より吐出した燃料ガスは、多孔質クッション材より成る燃料極集電体6を通して燃料極層3の全域に供給される構造であるが、実際はガスの吐出孔25付近での電極反応によって燃料ガスが大幅に消費され、ガス吐出孔25から遠ざかるに連れてガス濃度が低下するといった問題である。このため、電極全域において電極反応が均一に行われず、発電セル内で温度勾配が生じ、その際の熱応力によって発電セルが破壊されたり、非効率的な発電による発電特性の低下（発電量が発電セルの中央部で大きく周辺部で小さくなる）を招くこととなった。この問題は特に燃料極側で顕著であった。

【0015】

また、厚さ5～10mmといった肉厚の金属板を使用することにより、単セル

自体の重量が重くなり、複数の電池スタックを縦置きにして構成される固体酸化物形燃料電池の場合にあっては、下方に配置される電池スタックの発電セルがその重圧によって破損し易いといった問題がある。このため、現状ではセル構成を加重に耐え得る積層数に制限せざるを得ないといった問題が残されている。因みに、従来構造の場合、電池スタックの重量は1kg程度有り、この電池スタックを多数積層した電池モジュールの総重量は25kg程になる。従って、その支持構造も自ずと複雑になってくる。

【0016】

本発明は、上記問題に鑑み、集電体内の電極反応を均一にすることにより発電効率の向上を図ると共に、セパレータの軽量化を図って破損事故等の弊害を防止した平板型の固体酸化物形燃料電池を提供することを目的としている。

【0017】

【課題を解決するための手段】

すなわち、請求項1に記載の本発明は、固体電解質層の両面に燃料極層と酸化剤極層を配置し、当該燃料極層と酸化剤極層の外側にそれぞれ燃料極集電体と酸化剤極集電体を配置し、当該燃料極集電体と酸化剤極集電体の外側にセパレータを配置し、当該セパレータから前記燃料極集電体および酸化剤極集電体を介して前記燃料極層および酸化剤極層に燃料ガスおよび酸化剤ガスを供給する平板型の固体酸化物形燃料電池において、前記セパレータは、導入されたガスをその中央部から吐出するための第1のガス吐出孔と周辺部に沿って環状に吐出するための複数の第2のガス吐出孔を有することを特徴としている。

本構成では、セパレータの中央部と周辺部からはガスが輪状に吐出されるため、集電体全体に十分に行き渡らせることができる。これにより、電極全域に亘って均一な電極反応が行われるようになり、中央部と周辺部とで発電量の差を無くした効率的な発電を行うことができる。

【0018】

また、請求項2に記載の本発明は、請求項1に記載の平板型の固体電解質形燃料電池において、前記セパレータは、少なくとも、前記第1のガス吐出孔と第2のガス吐出孔を設けた金属製薄板、および凸凹状に加工した金属製薄板とを含む

複数の金属製薄板を積層して構成されることを特徴としている。

本構成により、セパレータ自体を軽量化できると共に、金属製薄板の凸凹がガス流路を形成するため、導入ガスはセパレータ内全域に満遍なく拡散されていき、セパレータ中央部の第1のガス吐出孔へはもとより、周辺部に環状に形成した第2のガス吐出孔へのガス供給も確実にする。

【0019】

また、請求項3に記載の本発明は、請求項1または請求項2の何れかに記載の平板型の固体酸化物形燃料電池において、前記第1のガス吐出孔と第2のガス吐出孔を設けた金属製薄板が少なくとも前記燃料極集電体側に配設されて成ることを特徴としている。

集電体内における電極反応の不均一性は、特に燃料ガスの供給側で顕著である。これは、燃料ガスは空気（酸化剤ガス）のように大量に供給することができず、供給量が限定されているためである。そこで、本構成では、少なくとも燃料極集電体と接するセパレータ部分にこのようなガス吐出構造を適用して燃料極層における電極反応の不均一性を改善するようにしている。

【0020】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。尚、説明を簡略化するため、以下の説明において従来と共通する部分については同一の符号を用いた。

図1は本発明に係る平板型の固体酸化物形燃料電池の要部構成を示す分解斜視図、図2は燃料極側のセパレータ構造を示す図、図3は燃料電池スタックの要部断面図である。

【0021】

まず、図1に基づいて本実施形態に係る固体酸化物形燃料電池の構成を説明する。

図1中、符号1は燃料電池スタックを示し、固体電解質層2の両面に燃料極層3と空気極層（酸化剤極層）4を配した発電セル5と、燃料極層3の外側の燃料極集電体6と、空気極層4の外側の空気極集電体（酸化剤極集電体）7と、各集電体6、7の外側のセパレータ8をそれぞれ順番に積層した構造を有する。本実

施形態は、燃料極集電体の外周端にガスシールがないシールレス構造に適用して好適である。

【0022】

ここで、前記固体電解質層2はイットリアを添加した安定化ジルコニア（YSZ）等で構成され、前記燃料極層3はNi、Co等の金属あるいはNi-YSZ、Co-YSZ等のサーメットで構成され、前記空気極層4はLaMnO₃、LaCoO₃等で構成され、前記燃料極集電体6はNi基合金等のスポンジ状の多孔質焼結金属板で構成され、前記空気極集電体7はAg基合金等のスポンジ状の多孔質焼結金属板で構成されている。

【0023】

前記セパレータ8は、従来型と同様に発電セル5間を電気接続すると共に、発電セル5に対してガスを供給する機能を有するものであるが、その構造は図4に示した従来型と相違している。

【0024】

即ち、従来のセパレータが肉厚の金属単板で作製されているのに対し、本実施形態のセパレータ8は、図2（a）、（b）に示すように、複数のガス吐出孔を設けた金属製の上板21と、表面を凸凹状に加工した中板22と、平坦形状の下板23とを順次積層して成る3層構造を有する。これらは何れも、ステンレス等で成る薄い金属板が使用されている。

前記上板21には、中央部に第1の燃料ガス吐出孔25が形成され、そして周辺部に複数の第2の燃料ガス吐出孔24が輪状に整列して形成されており、セパレータ8の外周端面より燃料通路11を介して導入された燃料ガスをこれらのガス吐出孔24および25より吐出し、これと対面する燃料極集電体6に供給するようになっている。

【0025】

前記中板22は、セパレータとしての強度と厚さを確保するため、表面を凸凹状に加工した板金材が使用されており、これと上板21と下板23を図2（b）のように組み合わせて中空状のセパレータ8を構成する。この凸凹による中空部が燃料ガスを拡散し易くするガス流路として機能し、同時にセパレータ8の軽量

化が実現できる。

尚、この凸凹形状は板金の塑性加工によって形成することができ、図示のような矩形状でなく波形（波板）としても良い。また、エンボス加工により凸凹模様を付けた板材を用いても良い。

【 0 0 2 6 】

前記下板 2 3 は燃料極側と空気極側の隔壁を構成する。既述した上板 2 1 と中板 2 3 の組み合わせは燃料極側のセパレータ構造であり、実際はこの下板 2 3 を隔て空気極側のセパレータ部分が形成されることになるが、本図ではその部分を省略してある。

【 0 0 2 7 】

尚、図 1 に示す燃料スタック 1 の両端のセパレータ 8（8 A、8 B）は、上記した燃料極側もしくは空気極側セパレータ構造の何れか一方のみを有する。

【 0 0 2 8 】

以上の構成の平板型の固体酸化物形燃料電池では、セパレータ 8 の中心部および周辺部から吐出する燃料ガスを燃料極集電体 6 を通して燃料極層 3 の全面に良好な分布で行き渡らせることができ、よって、電極層の全面に亘って効率的なガス反応が行われるようにできる。

【 0 0 2 9 】

即ち、図 4 に示すセパレータ 8 の中央部のみにガス吐出孔 2 5 を設けた従来型では、ガスが周辺部にまで十分に行き渡りにくい構造であることから、電極反応に偏りが生じ、熱応力による発電セルの破壊や発電効率の低下といった問題を引き起こしていたが、本実施形態のセパレータ構造によれば、図 3 に示すように、セパレータ外周面より燃料通路 1 1 を介して導入された燃料ガスがセパレータ 8 の中空部（凸凹）をガス通路として全面に拡散されるようになり、中央部の第 1 の燃料ガス吐出孔 2 5 および周辺部の複数の第 2 の燃料ガス吐出孔 2 4 より燃料ガスを吐出し、これと対面する燃料極集電体 6 を通して燃料極層 3 の全面に良好な分布で行き渡らせることができる。これにより、電極全域に亘って均一な電極反応が行われるようになり、中央部と周辺部とで発電量の差を無くした効率的な発電を行うことができる。

【0030】

加えて、本実施形態のセパレータ8は、内部を空洞とする積層構造としたので、肉厚構造の従来型に比べてセパレータ自体の重量を大幅に軽減できる。係る構造は、多数の電池スタックを縦置きに積層した構造の燃料電池モジュールにおいては、下方部に位置する発電セルへの重圧を軽減するという面で極めて有効であり、これにより、燃料電池モジュールの支持構造を簡略化し、且つ、電池スタック積層数の制約を大幅に緩和することも可能となる。これにより、高起電力発電が実現できる。

【0031】

以上、本実施形態では、燃料極集電体6に接するセパレータ部分の構造について説明したが、空気極集電体7に接する側のセパレータ部分も同様の構造とすることができる。また、図示しないが、上記以外のより単純なガス吐出構造（例えば、中央部のみのガス吐出構造）とすることもできる。集電体内部での電極反応の不均一性は、特に燃料ガスの供給側で顕著であるため、少なくとも燃料極集電体6と対面する側のセパレータ部分に本実施形態の構造を適用することが重要である。

また、本実施形態では、セパレータ8を3枚の金属薄板による3層構造としたが、これに限定されるものではなく、下板23を省略した2層構造とすることも勿論可能である。これにより、セパレータ8の更なる軽量化が期待できる。

【0032】

また、本実施形態では、発電セルの電解質にイットリアを添加した安定化ジルコニア（YSZ）を用いる固体酸化物形燃料電池を示したが、本発明は、その他の固体酸化物形燃料電池、例えばセリア系電解質、ガレート型電解質を用いる固体酸化物形燃料電池にも適用することができる。

【0033】

【発明の効果】

以上説明したように、請求項1に記載の本発明によれば、セパレータの中央部と周辺部にガス吐出孔を設けたので、ガスを集電体全体に十分に行き渡らせることができる。これにより、電極全域に亘って均一な電極反応が行われるようになる。

り、発電セルの中央部と周辺部とで発電量の差を無くした効率的な発電を行うことができる。

【0034】

また、請求項2に記載の本発明によれば、少なくとも、第1のガス吐出孔と第2のガス吐出孔を設けた金属製薄板、および凸凹状に加工した金属製薄板とを含む複数の金属製薄板を積層してセパレータを構成したので、セパレータ自体が軽量化され、縦型燃料電池モジュールにおける電池スタックの積層数を増やすことができるため、高起電力発電が実現できる。加えて、凸凹がガス流路を形成するため導入ガスが集電体全域に供給され易くなり、集電体内部での電極反応の不均一性を改善した効率的な発電が行えるようになる。

【0035】

また、請求項3に記載の本発明によれば、上記した請求項1と請求項2のセパレータ構造を少なくとも燃料極集電体側のセパレータ部分に適用するようにしたので、特に燃料ガスの供給側で顕著である燃料極集電体内部での電極反応の不均一現象を効果的に改善することができ、これにより燃料利用率の高い効率的な発電を実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明に係る固体酸化物形燃料電池の要部構成を示す分解斜視図。

【図2】

本発明に係る燃料極側のセパレータ構造を示し、(a)は平面図、(b)は断面図。

【図3】

本発明に係る燃料電池スタックの要部断面図。

【図4】

従来の燃料電池スタックの要部断面図。

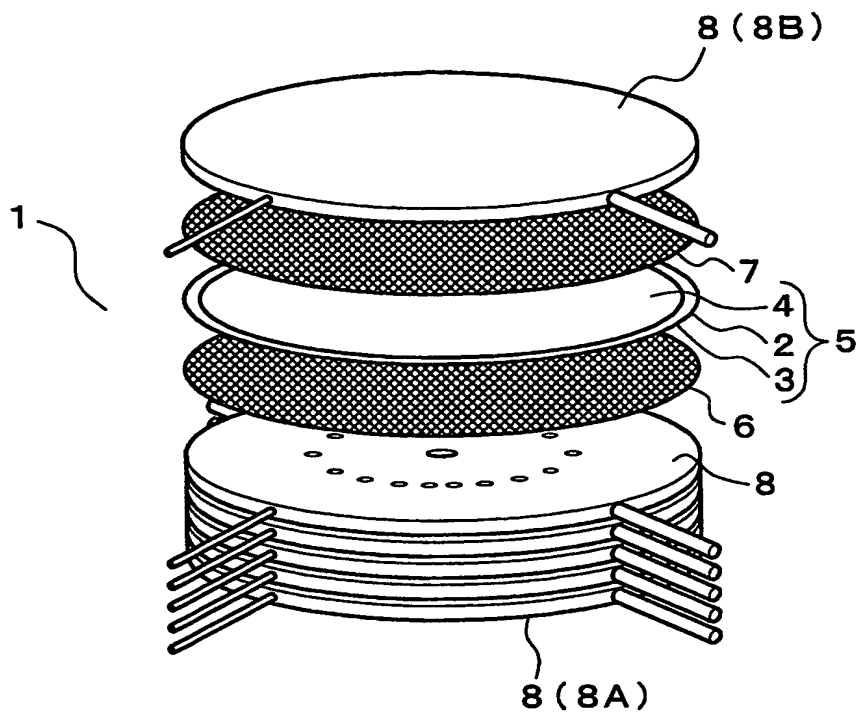
【符号の説明】

- 2 固体電解質層
- 3 燃料極層

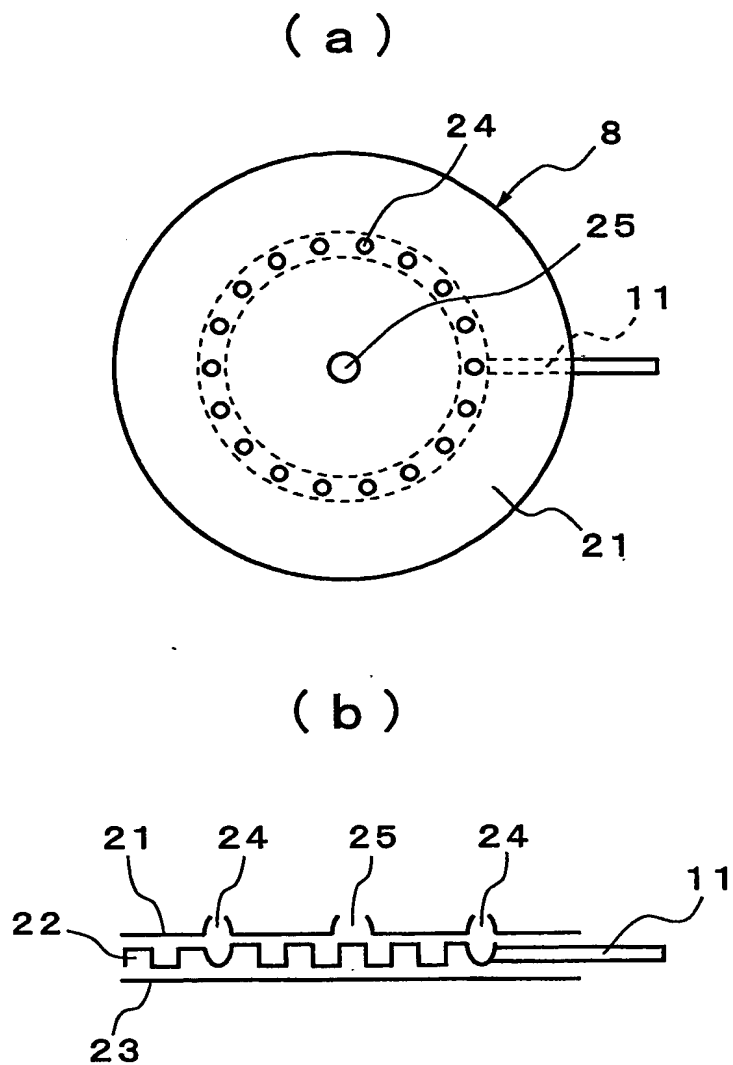
- 4 酸化剤極層（空気極層）
- 6 燃料極集電体
- 7 酸化剤極集電体（空気極集電体）
- 8 セパレータ
- 2 1、2 2、2 3 金属製薄板（上板、中板、下板）
- 2 4 第 2 のガス吐出孔
- 2 5 第 1 のガス吐出孔

【書類名】 図面

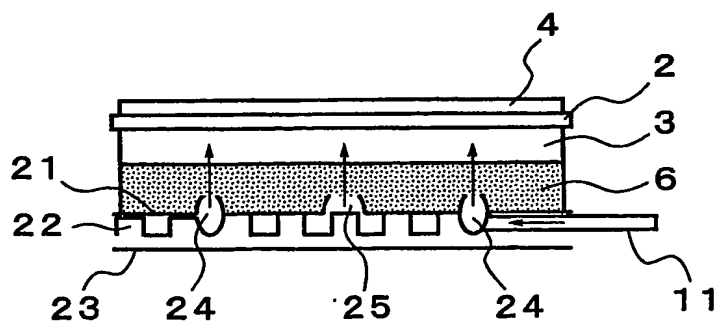
【図1】



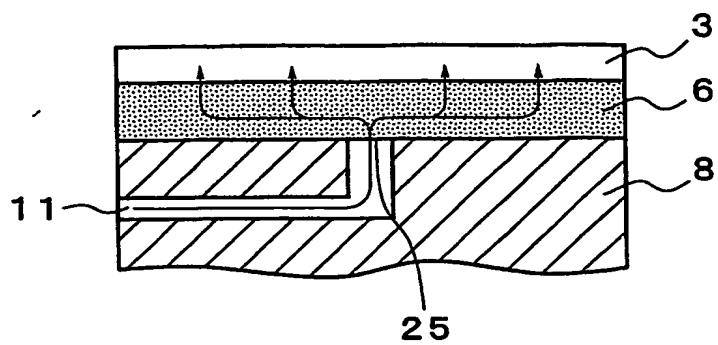
【図 2】



【図 3】



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 発電セルの軽量化と発電効率の向上を図る。

【解決手段】 固体酸化物形燃料電池は、固体電解質層の両面に燃料極層と酸化剤極層を配置し、燃料極層と酸化剤極層の外側にそれぞれ燃料極集電体と酸化剤極集電体を配置し、燃料極集電体と酸化剤極集電体の外側にセパレータ 8 を配置して構成される。セパレータ 8 から燃料極集電体および酸化剤極集電体を介して燃料極層および酸化剤極層に燃料ガスおよび酸化剤ガスを供給する。このセパレータ 8 は、中央部に第 1 のガス吐出孔 2 5 を周辺部に第 2 のガス吐出孔 2 4 を輪状に設けた金属製薄板 2 1 と、凸凹状の金属製薄板 2 2 とを含む複数の金属製薄板を積層して構成される。上記構成では、セパレータ 8 から吐出するガスを集電体を通して電極層全面に供給することができるため、ガス利用効率の良い効率的な発電を行うことができる。

【選択図】 図 2

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-057057
受付番号	50200295075
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年 3月 5日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 3月 4日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006264]

1. 変更年月日	1992年 4月10日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都千代田区大手町1丁目5番1号
氏 名	三菱マテリアル株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000156938]

1. 変更年月日 1990年 8月10日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目3番22号
氏 名 関西電力株式会社